

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-273459

(43)Date of publication of application : 24.09.2002

(51)Int.Cl. C02F 1/74
B01J 3/00

(21)Application number : 2001-085663

(71)Applicant : KURITA WATER IND LTD
KOMATSU LTD
GENERAL ATOMICS INC

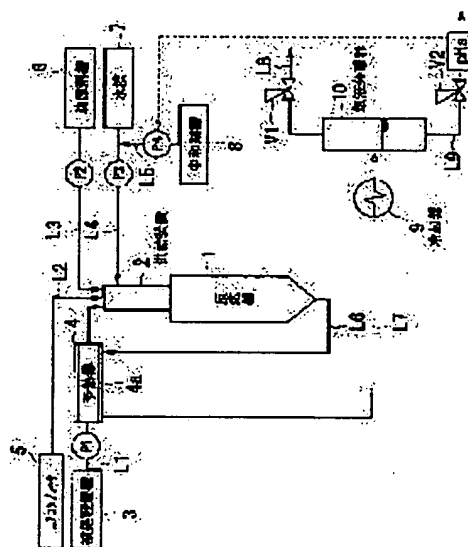
(22)Date of filing : 23.03.2001 (72)Inventor : OBUSE HIROSHI

(54) METHOD AND EQUIPMENT FOR HYDROTHERMAL OXIDATION REACTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a method and an equipment for hydrothermal oxidation reaction capable of performing hydrothermal oxidation reaction efficiently by minimizing the erosion of a hydrothermal oxidation reactor system including a pre-heater and a reactor.

SOLUTION: In the case of supplying a liquid to be treated from a vessel for liquid to be treated 3 to pre-heat it by the pre-heater 4 and supplying it from a supplier 2 to the reactor 1 with air, a firework fuel and water to perform hydrothermal reaction, a neutralizer supplied from a neutralizer tub 8 is mixed to the pre-heated liquid to be treated and supplied to the reactor 1. Thus, acid or alkali substance to be generated in the reactor is neutralized to prevent erosion.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【特許請求の範囲】

【請求項1】 被処理物を予熱する予熱工程と、予熱後の被処理物を中和剤と混合して反応器に供給する供給工程と、

反応器に供給された被処理物を酸化剤の存在下に、水の超臨界または亜臨界状態で水熱酸化反応を行う反応工程とを含む水熱酸化反応方法。

【請求項2】 被処理物を予熱に適したpHに調整するpH調整工程を含む請求項1記載の方法。

【請求項3】 水の超臨界または亜臨界状態で水熱酸化反応を行う反応器と、

被処理物を予熱する予熱器と、

予熱された被処理物を中和剤と混合して反応器に供給する供給装置とを含む水熱反応装置。

【請求項4】 被処理物を予熱に適したpHに調整するpH調整装置を含む請求項3記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、予熱した被処理物を反応器に供給し、水の超臨界または亜臨界状態で水熱酸化反応を行う方法および装置、特に装置の腐食を少なくすることが可能な水熱酸化反応方法および装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】超臨界または亜臨界水熱酸化に代表される水熱酸化処理は、廃液を短時間で完全に分解処理できる技術として注目されている。適用用途としてはダイオキシン、PCBのような有害有機塩素化合物の処理や、各種工場廃水、下水汚泥処理等への適用が盛んに検討されている。これらの処理を行う場合、目的とする分解性能を得るためには、反応温度を最適化することが重要である。そのため、反応器の反応温度を維持するために、反応器内に被処理液とともに高温高压流体（超臨界水等）を供給する方法、反応器を外部加熱する方法、被処理液を予熱してから反応器に供給する方法などが行われている。これらの方法のうち、予熱する方法は被処理液や酸化剤以外の液体を供給する必要がないこと、および処理流体の有する熱エネルギーを熱交換器等を介して回収できることなどから、経済的に有利である。

【0003】一方、水熱酸化反応では被処理液中のハロゲン、リン、イオウ成分などはそれぞれ対応する酸に変換され、有機物のアルカリ金属塩などはそれぞれ対応するアルカリ金属の炭酸塩になるため、反応器内の環境が酸性あるいはアルカリ性になる。高温高压下でこのようにpHが偏ると、水熱酸化反応器に激しい腐食が起こることが知られており、実用上の大きな問題となっている。従来は、この腐食を低減するために、被処理液中に生成する酸やアルカリを中和するのに必要な量の中和剤を被処理液に添加し、水熱酸化反応する方法が採られてきた。この方法により、反応器内で酸やアルカリは中和さ

れて対応する塩になるため、反応器の腐食はかなり低減できる。

【0004】しかし従来は反応器において水熱酸化反応が完結したときのpHが中性付近となるように被処理液を中和剤と混合して供給しているため、中和剤混合の段階では被処理液は酸性またはアルカリ性になる場合があった。このような被処理液を予熱器を通して予熱すると、予熱器で腐食が生じることがあった。さらに酸性またはアルカリ性の状態で被処理液を予熱すると、加水分解が起こることにより塩類濃度が高くなり、さらに予熱器の腐食が促進されるという問題点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、予熱器および反応器を含む水熱酸化反応器系の腐食を可能なかぎり少なくして、効率よく水熱酸化反応を行うことができる水熱酸化反応方法および装置を得ることである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は次の水熱酸化反応方法および装置である。

(1) 被処理物を予熱する予熱工程と、予熱後の被処理物を中和剤と混合して反応器に供給する供給工程と、反応器に供給された被処理物を酸化剤の存在下に、水の超臨界または亜臨界状態で水熱酸化反応を行う反応工程とを含む水熱酸化反応方法。

(2) 被処理物を予熱に適したpHに調整するpH調整工程を含む上記(1)記載の方法。

(3) 水の超臨界または亜臨界状態で水熱酸化反応を行う反応器と、被処理物を予熱する予熱器と、予熱された被処理物を中和剤と混合して反応器に供給する供給装置とを含む水熱反応装置。

(4) 被処理物を予熱に適したpHに調整するpH調整装置を含む上記(3)記載の装置。

【0007】本発明において処理の対象となる被処理物は、水の超臨界または亜臨界状態で水熱酸化反応が可能なものであれば制限はなく、ダイオキシン、PCB等の有害有機物を含む廃液、各種工場廃液、し尿、下水処理汚泥等の有機性廃液が例示できるが、無機物を含んでもよい。このような被処理物としては中性付近のものが多いが、酸性またはアルカリ性のものでもよい。被処理物はこのような液状のものが処理に適しているが、反応器への供給が可能であれば固体を含んでもよい。

【0008】このような被処理物に含まれている有機物は水熱酸化反応により炭酸ガスと水に分解する。ところがハロゲン、リン、イオウなどは塩化物、リン酸、硫酸等の酸性成分となり、アルカリ金属、アルカリ土類金属などは水酸化物等のアルカリ成分となる。これらは水熱酸化反応の過程で一部は反応して塩となるが、過剰の成分はそのまま残留し、反応器内の環境が酸性またはアルカリ性になる。高温高压の酸性またはアルカリ性物質が器壁に接触すると激しい腐食が発生する。また臨界温度

以下になると水が生成するため、酸性またはアルカリ性物質はこれに溶解して解離し、反応器および反応器より下流の系路に激しい腐食が発生する。

【0009】本発明ではこれを防止するために、水熱酸化反応が完結した状態において反応物が中性となり、腐食が少なくなるように、被処理物を中和剤と混合して反応器に供給して水熱酸化反応を行うが、中和剤は予熱後の被処理物に混合して反応器に供給する。水熱酸化反応が完結したときに酸性またはアルカリ性成分が過剰になる場合でも、これらの成分は水熱酸化反応前の被処理物中では、有機物と結合することにより酸性またはアルカリ性を呈さない場合が多い。このような被処理物に中和剤を混合すると酸性またはアルカリ性となるため、この混合物を予熱すると予熱器で腐食が発生する。また酸性またはアルカリ性状態で加熱すると、加水分解によりイオン濃度が高くなり、腐食が促進されるが、予熱後に中和剤を混合することによりこのような腐食が防止される。

【0010】本発明では被処理物が予熱に適したpHであるとき、例えばpH3～10の場合は、中和剤を混合することなく、そのまま予熱器に供給して予熱を行うことにより、予熱器の腐食を少なくすることができる。被処理物のpHが上記予熱に適したpH範囲から外れる場合には中和剤を混合して上記pH範囲に調整して予熱を行うことができる。これにより予熱工程における予熱器の腐食が防止される。予熱により被処理物が分解してpHが変動する場合には、予熱終了時点において適性pHとなるように中和剤を混合することができる。

【0011】このようにして予熱した後の被処理物に、水熱酸化反応の完結時点において腐食の少ないpH範囲、例えばpH3～10となるように、中和剤を混合し、混合物を供給装置から反応器に供給して酸化剤の存在下に水熱酸化反応を行う。これにより生成する反応物中の酸性またはアルカリ性成分の過不足がなくなり、反応器およびその後の系路における腐食が少なくなる。

【0012】本発明で予熱後の被処理物と混合して使用する中和剤としては、反応器で生成する酸やアルカリと反応して中性に近い塩を生成する中和剤が使用できる。酸としては硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸、アルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酸化カルシウム等の無機アルカリ、ならびに有機酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等の有機酸塩などがあげられる。予熱前の被処理物に混合して使用する中和剤としては被処理物に含まれる酸やアルカリを中和し、または予熱により生成する酸やアルカリと反応して中性に近い塩を生成する中和剤が使用できる。このような中和剤としては上記に例示した中和剤のほか有機酸も使用できる。

【0013】予熱後の被処理物に中和剤を混合する場合は、予熱された被処理物が反応器に供給される手前で中和剤を合流させ、被処理物とともに反応器内に供給することができる。水熱酸化反応に使用する酸化剤は被処理物に対して予熱前に加えても予熱後に加えてもよいが、予熱器の腐食を低減するためには予熱後の被処理物に混合するか、反応器内で混合することが望ましい。酸化剤としては、空気、酸素、液体酸素、過酸化水素水、硝酸、亜硝酸、硝酸塩、亜硝酸塩等を用いることができる。

【0014】中和剤を高温高压の被処理物中に添加するためには、中和剤も高压ポンプを介して送る必要がある。この際、中和剤専用の高压ポンプを用意してもよいが、コストアップになるので、被処理物の希釈や系内の洗浄に使用する水供給ラインの低圧部に中和剤との混合手段を設け、水とともに送液するのが好ましい。添加する中和剤量の制御は、予め被処理物の分析値および流量から算出した中和剤量を添加してもよいが、冷却、減圧後の処理液等のpHをモニタリングし、そのpH値を最適値に保つように中和剤添加手段をコントロールするのが好ましい。中和剤供給手段は液体であれば定量送液ポンプを、固体であれば粉末供給手段を用いることができる。中和剤と混合した被処理物が反応器へ供給されたとき、反応器内への供給装置にはノズルや噴霧器など、酸化剤と被処理物および中和剤が反応器内で十分に混合されるものを用いるのが望ましい。反応器に供給したときに混合が十分に行われないと、酸化反応が十分進行しないばかりでなく、反応器内でpHのムラができてしまい、腐食が生じる可能性もある。

【0015】反応器内では水熱酸化反応により被処理物は酸化分解される。酸化剤としては、空気、酸素、液体酸素、過酸化水素水、硝酸、亜硝酸、硝酸塩、亜硝酸塩等を用いることができる。水熱酸化反応による有機物等の分解により、被処理物中のハロゲン、リン、イオウなどはそれぞれ対応する酸性成分になり、アルカリ金属またはアルカリ土類金属はアルカリ性成分になると同時に、中和剤と反応して塩を形成する。反応条件が臨界温度以上である場合は、生成した塩が反応器内で析出し、反応器内に堆積する恐れがある。そのため、析出した塩類を反応器外へ移動させる手段を設置することが望ましい。例えば特開平11-156186号に示されているようにスクレーパで塩を掻き取り、掻き取った塩を排出するために冷却水を添加する方法などが適用できる。このような反応器内の堆積塩排出方法としては、この他にも特許第2726293号や特開平9-299966号、特開平10-15566号などに示された方法が採用できる。

【0016】反応後の流体は冷却、減圧、気液分離等を経て処理水と処理ガスとに分けられて排出される。この過程で、pHが酸性またはアルカリ性であると反応器以

降の系が腐食する可能性があるので、反応後の流体に中和剤を添加する手段を設けても構わない。この場合も中和剤の添加量は処理液のpH値が適正になるように調整すればよい。

【0017】

【発明の効果】本発明によれば、予熱後の被処理物に中和剤を混合して反応器に供給することにより、予熱器および反応器を含む水熱酸化反応器系の腐食を可能な限り少なくして、効率よく水熱酸化反応を行うことができる。また被処理物を予熱に適したpHに調整して予熱することにより、予熱器における腐食をさらに少なくすることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面により説明する。図1ないし図5はそれぞれ別の実施形態の水熱酸化反応方法および装置を示すフロー図である。

【0019】図1において、1は反応器であって水の超臨界または亜臨界状態で水熱酸化反応を行うように構成されている。反応器1の上部には供給装置2が設けられ、被処理液槽3から高圧ポンプP1、予熱器4を有するラインL1が連結し、エアコンプレッサ5からラインL2が連絡し、助燃剤槽6から高圧ポンプP2を有するラインL3が連絡し、水槽7から高圧ポンプP3を有するラインL4が連絡している。ラインL4の高圧ポンプP3の吸引側には中和剤槽8からポンプP4を有するラインL5が連絡している。反応器1の下部からラインL6が予熱器4のシェル4aに連絡し、予熱器4のシェル4aから冷却器9を有するラインL7が気液分離器10に連絡している。気液分離器10の上部には減圧弁V1を有するラインL8が連絡し、下部には減圧弁V2およびpH計pHaを有するラインL9が連絡している。

【0020】上記の装置による水熱酸化反応は次のように行われる。まず被処理液槽3からラインL1を通して被処理液を高圧ポンプP1により加圧し予熱器4で予熱して供給装置2に送り、エアコンプレッサ5により酸化剤としての空気を加圧してラインL2から供給装置2に送り、助燃剤槽6からラインL3を通して助燃剤を高圧ポンプP2により加圧して供給装置2に送り、水槽7からラインL4を通して高圧ポンプP3により水を加圧して送る際、中和剤槽8からラインL5を通してポンプP4により中和剤を注入して供給装置2に供給する。供給装置2では送入される被処理液、空気、助燃剤、水、中和剤等を混合して反応器1に供給する。反応器1では超臨界または亜臨界状態で被処理液中の被酸化性物質が酸化剤としての空気で酸化分解される。

【0021】装置の運転開始の際は、空気と助燃剤のみを供給して燃焼を行い、反応器1が超臨界または亜臨界状態になった段階で被処理液および水を供給して水熱酸化反応を行う。被処理液の熱量が高い場合には助燃剤量を減少させたり、希釈するための水を加えて反応を行う

ことができる。反応器1で生成する反応流体はラインL6から取り出され、予熱器4に入って被処理液を予熱したのちラインL7から冷却器9に入って冷却され、気液分離器10に入って気液分離される。分離した気体はラインL8から減圧弁V1で減圧され、処理ガスとして排出される。分離した液体はラインL9から減圧弁V2で減圧され、pH計pHaを通して処理液として排出される。pH計pHaでは処理液のpHを測定し、その検出値が中性(pH3~10)となるように、ポンプP4により中和剤の供給量を調整する。

【0022】図1の実施形態は被処理液が中性で腐食性がないか、または予熱されたときに中性になって腐食性がなくなる場合に適用され、中和剤を混合しないで予熱器4で予熱されるが、予熱の段階では中性であるので腐食は生じない。そして予熱後の被処理液に供給装置2において中和剤を混合して反応器1に供給することにより、水熱酸化反応で生成する酸性またはアルカリ性物質を中和し、反応器1またはそれ以降の系の腐食を防止することができる。中和剤の注入量はpH計pHaで処理液のpHを所定範囲に維持するようにポンプP4を制御することにより、腐食の少ない値に維持することが可能である。

【0023】図2の装置は図1とほぼ同様に構成されているが、予熱器4には外部ヒータ11が設けられており、反応器1の下部からラインL6が冷却器9を有するラインL7を介して気液分離器10に連絡している。他の構成は図1と同様である。

【0024】上記装置による水熱酸化反応方法は図1の場合とほぼ同様に行われるが、被処理液槽3から高圧ポンプP1によりラインL1を通して供給される被処理液は予熱器4において外部ヒータ11により加熱され、供給装置2において空気、助燃剤、水、中和剤等と混合されて反応器1に供給されて水熱酸化反応が行われる。反応器1で生成する水熱酸化反応流体はラインL6から取り出され、冷却器9で冷却されて気液分離器10で気液分離される。中和剤の供給による腐食防止の点については図1の場合と同様である。

【0025】図3の装置は図1の装置において、熱回収用の熱交換器12を有するラインL6が冷却器9を有するラインL7を介して気液分離器10に連絡しており、熱交換器12のシェル12aと予熱器4のシェル4aの間をラインL11、L12が連絡している。他の構成は図1と同様である。

【0026】上記装置による水熱酸化反応方法は、図1の場合とほぼ同様に行われるが、熱交換器12と予熱器4のシェル12a、4a間をラインL11、L12を通して熱媒が循環しており、被処理液槽3から供給される被処理液は予熱器4においてこの熱媒により予熱される。また反応器1から取り出される反応流体は熱交換器12で熱媒による冷却によって熱回収され、さらに冷却

器9で冷却されて気液分離器10に供給される。他の操作は図1の場合と同様である。

【0027】図4の装置は図1の装置において、被処理液槽3にはpH計pHbが設けられ、また中和剤槽13からポンプP5を有するラインL13が被処理液槽3に連絡している。ポンプP5はpH計pHbの測定値が所定値となるように制御される。他の構成は図1と同様である。

【0028】上記の装置による水熱酸化反応は図1の場合と同様に行われるが、被処理液槽3における被処理液のpHをpH計pHbで測定しながら、中和剤槽13からラインL13を通してポンプP5により中和剤を注入し、被処理液が予熱に適したpH3~10になるように調整する。この実施形態は被処理液が中性でなく腐食性を有する場合、あるいは予熱の段階で腐食性のpHになる場合に適しており、予熱前にpH調整して予熱器1の腐食をさらに少なくすることができる。反応器1における腐食防止は中和剤槽8から注入する中和剤により行われることは図1の場合と同様である。

【0029】図5の装置では反応器1は外周部にセラミックヒータ14を有し、予熱器4も外部ヒータ11を有する。15は酸化剤槽で、高圧ポンプP6および予熱器16を有するラインL14が供給装置2に連絡している。予熱器16は外部ヒータ17を有する。中和剤槽8から高圧ポンプP3を有するラインL5が供給装置2に連絡している。反応器1の下部から冷却器9および減圧弁V3を有するラインL6が気液分離器10に連絡している。ラインL8の減圧弁Vは省略され、ラインL9では減圧弁V2の代りに低圧用の弁V4が設けられている。他の構成は図1と同様である。

【0030】上記の装置による水熱酸化方法は、被処理液槽3から被処理液を高圧ポンプP1で供給する際、予熱器4において外部ヒータ11で予熱して供給し、酸化剤槽15から高圧ポンプP6により過酸化水素水のような酸化剤を供給する際、予熱器16において外部ヒータ17で予熱して供給し、中和剤槽8からアルカリ水溶液等の中和剤を高圧ポンプP3により供給し、供給装置2においてこれらを混合して反応器1に供給する。反応器1ではセラミックヒータ14を補助熱源として水熱酸化反応を行う。反応器1の反応流体はラインL6から冷却器9で冷却、減圧弁V3で減圧して気液分離器10に導入して気液分離を行う。他の操作は図の場合と同様である。

【0031】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

実施例1

図5に示した処理システムで本発明の効果を検証した。試料（処理液）としてはトリクロロ酢酸水溶液（5wt%）を用いた。この試料を高圧ポンプP1で送液し、予熱器4でヒータ11により330℃まで予熱した（予熱

部分の材料はSUS316）。予熱した試料に供給装置2で中和剤としてNaOH水溶液および酸化剤として予熱した過酸化水素水を合流させ、反応器1内に導入した。反応器1には外部ヒータとしてのセラミックヒータ14により反応温度が制御できるようになっている。反応器内面はTiでライニングしてある。超臨界水条件（600℃、23MPa）の反応器中で水熱酸化反応を行った。処理流体は冷却、減圧後に気液分離して処理ガスおよび処理液を得た。このとき、処理液を適宜サンプリングし、総有機炭素量（TOC）、Na濃度、および重金属濃度等を分析した。予熱後の廃液に中和剤を添加して水熱酸化反応を行うことにより、処理液はpH4~8を維持し、重金属類もほとんど検出されなかった。試験後予熱器の予熱管を切断して断面を観察したところ、腐食はほとんど観察されなかった。

【0032】比較例1

実施例1において予熱前の試料に中和剤を添加し、予熱後には添加しなかったところ、処理液はpH4~8を維持したが、処理液にはCrやNiがわずかに検出された。試験後予熱管を切断して断面を観察したところ、腐食による肉厚減少がわずかに観察された。

【0033】実施例2

トリクロロ酢酸水溶液（5wt%）に硫酸を添加し、pH2にした試料を用いた。この試料をさらにNaOHで中和してpH7にした溶液を予熱した。予熱後の試料に処理液のpHが中性付近になるように中和剤を添加し、水熱酸化処理した。その結果、処理液はpH3~8を維持し、重金属類もほとんど検出されなかった。試験後予熱管を切断して断面を観察したところ、腐食はほとんど観察されなかった。

【0034】比較例2

トリクロロ酢酸水溶液（5wt%）に硫酸を添加し、pH2にした試料を用いた。処理液のpHが中性付近になるように予熱後の試料に中和剤を添加して処理したが、処理液にはCrやNiがわずかに検出された。試験後予熱管を切断して断面を観察したところ、腐食による肉厚減少がわずかに観察された。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態の水熱酸化反応方法および装置のフロー図である。

【図2】他の実施形態の水熱酸化反応方法および装置のフロー図である。

【図3】さらに他の実施形態の水熱酸化反応方法および装置のフロー図である。

【図4】さらに他の実施形態の水熱酸化反応方法および装置のフロー図である。

【図5】さらに他の実施形態の水熱酸化反応方法および装置のフロー図である。

【符号の説明】

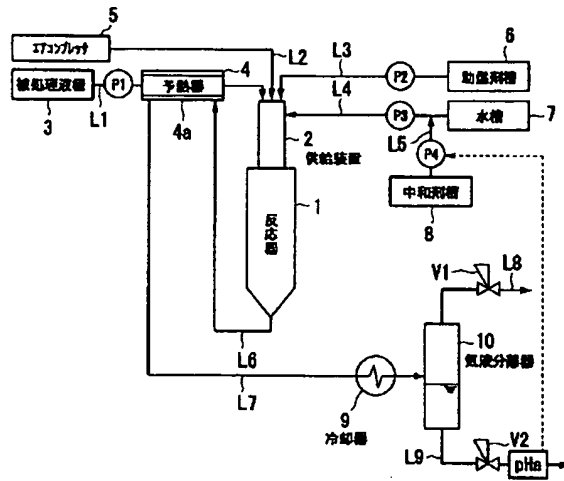
1 反応器

- 2 供給装置
3 被処理液槽
4、16 予熱器
5 エアコンプレッサ
6 助燃剤槽
7 水槽
8、13 中和剤槽

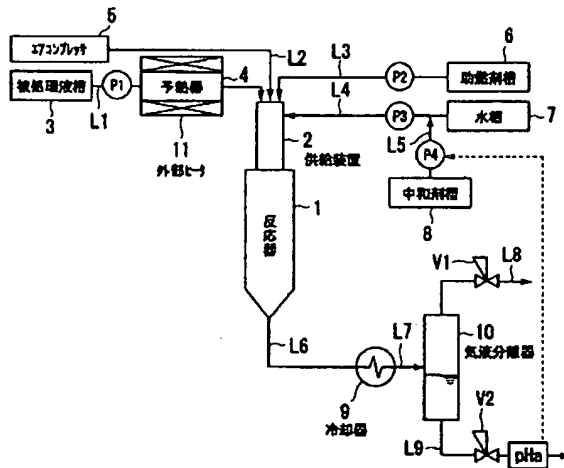
- * 9 冷却器
10 気液分離器
11、17 外部ヒータ
12 熱交換器
14 セラミックヒータ
15 酸化剤槽

*

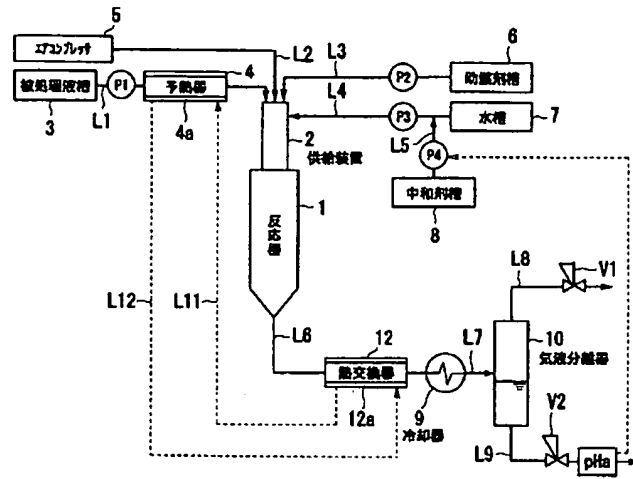
【図1】



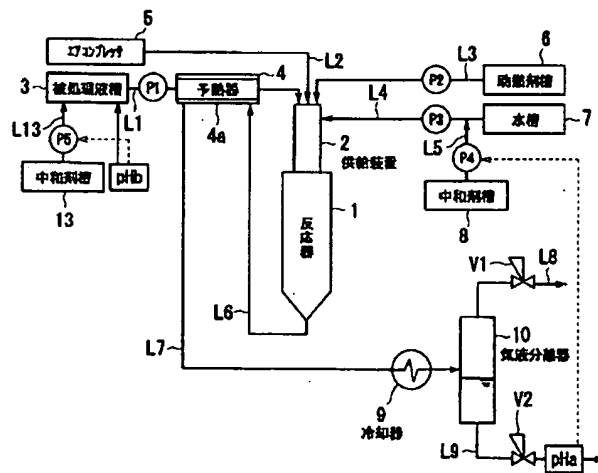
【図2】



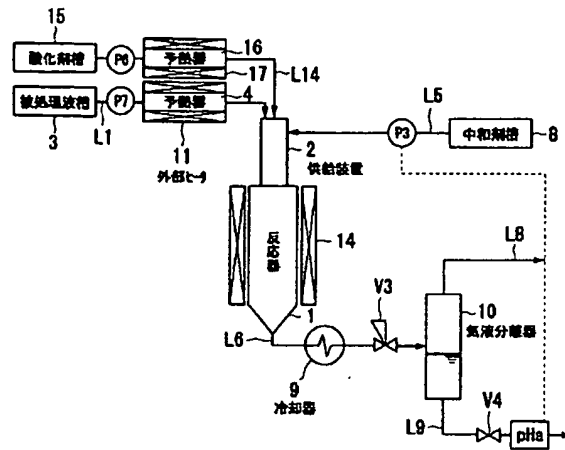
〔図3〕



〔図4〕



【図5】



フロントページの続き

(71)出願人 598124412

ジェネラル アトミックス インコーポ
レイテッド
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 サン
ディエゴ ジェネラル アトミックス コ
ート 3550

(72)発明者 小布施 洋

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田
工業株式会社内

Fターム(参考) 4D050 AA13 AA15 AA16 AB06 AB11
AB23 AB31 BB01 BB08 BB09
BC01 BC02 BD06 CA13